

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: YIH-HSING LO ET. AL.

SERIAL NO.: 10/670,500

FILED: September 26, 2003

FOR: Organometallic Polymeric Photonic Bandgap Materials

GROUP ART UNIT: 2854

EXAMINER: Unassigned

ATTY. REFERENCE: LOYI3001/EM

COMMISSIONER OF PATENTS

P.O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The below identified communication(s) or document(s) is(are) submitted in the above application or proceeding:

☒ Priority Document - Taiwanese Application No. 092121121

☒ Please debit or credit Deposit Account Number 02-0200 for any deficiency or surplus in connection with this communication.

☐ Small Entity Status is claimed.

☐

23364

CUSTOMER NUMBER

BACON & THOMAS, PLLC

625 Slaters Lane- Fourth Floor

Alexandria, Virginia 22314

(703) 683-0500

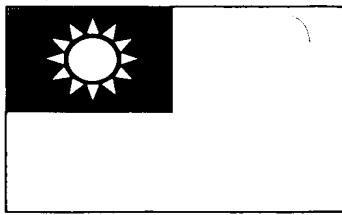
Date: March 19, 2004

*Respectfully submitted,*

  
Eugene Mar

Attorney for Applicant

Registration Number: 25,893



# 中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE  
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS  
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，  
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this  
office of the application as originally filed which is identified hereunder：

申請日：西元 2003 年 08 月 01 日  
Application Date

申請案號：092121121  
Application No.

申請人：財團法人工業技術研究院  
Applicant(s)

局長  
Director General

蔡練生

發文日期：西元 2003 年 9 月 18 日  
Issue Date

發文字號：09220932280  
Serial No.

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

※ 申請日期：

※IPC 分類：

壹、發明名稱：(中文/英文)

有機金屬高分子光能隙材料/Organometallic Polymeric Photonic  
Bandgap Materials

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

財團法人工業技術研究院/Industrial Technology Research Institute

代表人：(中文/英文) 翁政義/Cheng-I Weng

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹縣竹東鎮中興路四段 195 號/ No.195, Sec.4, Chung Hsin Rd.,  
Chu Tung Town, Hsin Chu Hsien, Taiwan, R.O.C.

國 籍：(中文/英文) 中華民國/R. O. C.

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 羅義興/Yih-Hsing Lo

2. 蕭明校/Ming-Siao Hsiao

3. 陳意君/Yi-Chun Chen

4. 徐芳儀/Fong-Yee Hsu

住居所地址：(中文/英文)

1. 宜蘭市中正里 2 鄰聖後街 110-1 號/No.110-1, Shenghou St., Yilan City,  
Yilan County Taiwan 260, R.O.C.

2.台北市文山區興隆路四段 29 巷 4 弄 33 號 1 樓/1F., No.33, Alley 4, Lane 29, Sec. 4, Singlong Rd., Wunshan District, Taipei City Taiwan 116, R.O.C.

3.新竹市綠水路 63 號 4 樓之 1/4F.-1, No.63, Lyushuei Rd., Hsinchu City Taiwan 300, R.O.C.

4.桃園縣新屋鄉新興街 76 號/No.76, Sinsing St., Sinwu Township, Taoyuan County Taiwan 327, R.O.C.

國 籍：（中文/英文）

1. 2. 3. 4. 皆中華民國/R. O. C.

#### 肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

#### 伍、中文發明摘要：

本發明係有關一種有機金屬高分子光能隙（Organometallic polymeric photonic bandgap，簡稱 PBG）材料，主要係由團聯式共聚物（block copolymer，簡稱 BCP）與至少兩種以上單聚物混摻，可自我組織為一週期性結構的光能隙晶體有機金屬複合材料，其中前述單聚物係至少包含一種有機金屬官能化的單聚物，此一改良的材料具有高效率反射。

#### 陸、英文發明摘要：

This invention relates to an organometallic polymeric photonic bangap (OMPBG) material that can be defined by hybrid block copolymer (BCP) and at least two homopolymers, thereby obtaining an organometallic polymeric photonic bandgap hybrid matrial with periodic structure by self-assembly, wherein said homopolymers include at least one organometallic homopolymer. The improved material has high reflectivity.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 五 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關一種雙團聯共聚合物與至少一種有機金屬官能化的單聚物混摻製得之有機金屬高分子光能隙材料。

### 【先前技術】

高分子光能隙材料(PBG)是由不同介電常數的材料週期排列所成的結構，且其晶格參數(Lattice Parameter)與電磁波的波長相當，電磁波在PBG中的行為將有如電子在晶體中般，係由此PBG組成間介電常數比、排列週期和空間結構等參數來控制，並不需要改變物質的內在化學結構，其中一維的架構運用的十分廣泛，舉例而言，一般市面上所謂的光學多層膜(Optical Multilayers Structure)，它被廣泛用在光學鏡片上，由週期排列的多層介電物質造成一維的PBG，使某些頻率的電磁波無法穿越，達成高效率的反射。

雙團聯式共聚合物(diblock copolymer，簡稱BCP)之兩高分子鏈段是以共價鍵的形式所連結，當兩高分子鏈段具有排斥力時，兩鏈段會有不相容的情形產生，故BCP類似界面活性劑(surfactant)，為一種兩性物質(amphiphile)。由於這種不相容的特性，團聯式共聚合物中相同的分子會自我聚集，因而會有相分離的現象發生，此相分離的尺度則因共價鍵連結之故而侷限在分子鏈段 $R_g$ 尺寸，使其範圍約在數個至數百個奈米之間，故稱作微相分離(microphase separation)。

微相分離的形態會隨著共聚合物中兩高分子鏈段體積分率的不同



而發生轉化，對於此種BCP自組裝(self-assembly)微相分離形態的轉化，多年來已有非常完整的理論與實驗研究，常見的微相分離形態有：體心立方堆積之圓球(body-centered cubic packed spheres)、六角堆積之圓柱(hexagonally packed cylinder)、規則雙連續相雙鑽石結構(OBDD, ordered bicontinuous double diamond, or gyroid)、及層狀排列結構(lamellae)等，影響共聚物形態變化之因素，除了利用聚合度不同以改變兩段分子鏈之相對鏈長(即改變體積分率， $f_A$ )外，溫度也是一重要因素。由於兩分子鏈段之作用力參數( $\chi$ ， $\chi = \alpha + \beta/T$ )會隨溫度之變化而導致高分子鏈也隨之重排，其各形態出現的組成範圍，可從一個 $\chi N$ 對 $f_A$ 作圖而形成的相圖來表示，經由相圖即可預測BCP之形態並加以控制。

除了改變鏈長及溫度之外，亦可將團聯式共聚合物和其他均聚合物進行摻合來達到控制形態的目的。以團聯式共聚合物A-b-B為例，混摻的方式包括混摻入A均聚合物(h-A)、混摻入A及B均聚合物、混摻入C均聚合物(C均聚合物可與A鏈段或B鏈段相容)，或混摻入另一個團聯式共聚合物如A-b-C或C-b-D等方式。A-b-B/h-A摻合體系統的微相分離行為受控於均聚物分子量( $M_{Ah}$ )與相對應團聯式聚合物鏈段分子量( $M_{Ab}$ )的比值，一般可將其定義成三個區域，當 $M_{Ah} > M_{Ab}$ 時，即 $M_{Ah}/M_{Ab} > 1$ ，h-A無法溶在A-b-B中A鏈段所形成的微相區域當中，而被排斥至A-b-B的外面形成巨相分離(macrophase separation)的現象；當 $M_{Ah} \approx M_{Ab}$ 時( $M_{Ah}/M_{Ab} \approx 1$ )，h-A會選擇性地溶在團聯式共聚合物A鏈段所形成的微相區域中，但h-A是處在A微相區域(microdomain)之中間區域，稱之為乾式刷狀物(dry-brush)；當 $M_{Ah} < M_{Ab}$ 時( $M_{Ah}/M_{Ab} < 1$ )，h-A傾向均勻溶解在團聯式共聚合物A鏈段所形成的微相區域當中，稱之為濕式刷狀

物 (wet-brush)，經由乾式刷狀物的方式可將團聯式共聚合物之間的鍵結點(junction point)距離拉開，進而產生形態的變化。

隨著光纖網路的普及，高光學品質與光纖元件技術的發展是一重大重點，為克服光子晶體製備程序(如微影製程 (lithographic processing)) 上的繁雜以及縮小光通訊元件體積、降低製作成本，MIT材料系E. L. Thomas et al.近年來提出一種方法，即應用雙團聯式共聚合物分子自組裝特性，以摻合的方式製造出具有週期性的結構且微相尺寸達到可見光波長範圍，而做為彎曲與引導光之光子晶體材料，此種僅仰賴高分子自組裝程序的製程較平版印刷製程簡易，故經濟效益更大，預期在光通訊產業具有非常大的應用潛力。然而，應用雙團聯式共聚合物分子自組裝特性，以摻合的方式製造出具有週期性的結構且微相尺寸達到可見光波長範圍，而做為彎曲與引導光之光子晶體材料，經濟效益雖大，但卻會產生反射率下降的結果，造成其光電效應缺憾。

另Thomas等人於2001年及2002年時發表一種利用奈米金屬提高高分子光能隙晶體材料之反射率，但由於奈米金屬（金，Au）與官能化聚苯乙烯（PS）之間的鍵結反應為可逆反應，使得一部份官能化聚苯乙烯沒與Au吸引，反射率光譜圖中除了新的反射波外也會出現無混摻PS-Au時的反射波（Ad. Mater, 2001. 13. 1783; Macromolecules. 2002. 353 7561），因此，發展一種可有效提高反射率之光能隙材料，係為一重要之課題。

光能隙晶體的應用十分廣泛，光能隙晶體可用來侷限、控制、調變三次元空間的光子運動，例如阻隔特定頻率光子的傳導、將限定頻率的光子定域化於特定面積、禁制激發態發光基團的自發光、充當特定方向

無損耗的光波導。以下係一些 PBGC 的應用:

(一) 彎曲光波導(Waveguide Bends): MIT 的物理學家 Villeneuve 與 Joannopoulos, 及其在 Sandia 國家實驗室的合作夥伴, 經過將近十年的理論推導, 已在 PBGC 材料中, 有效地將光轉折 90 度。光子可沿著 PBGC 內的缺陷行進, 因此在晶體內建立線性缺陷, 即可引導光沿著缺陷行進, 達到光轉折的效果。光的物理特性限制了光學元件的應用, 即使光纖的應用已造成了通信革命, 但在其兩端仍必須使用複雜的電子電路來處理信號, 使得既有的光學元件笨重且效率低。若能成功建構及測試這個光子晶體, 使通信及光學元件上的光波得以隨意轉折, 則該技術將會是未來的通信元件、微雷射及積體光電的發展基石。雖然理論已在實驗上獲得驗證, 但元件的製程並不容易。1998 年這個工作群製作出有史以來最小的三維 PBGC, 但在通信應用上, 其體積仍然太大了。此外, 他們也成功地將波長 1.5 微米的通信用微波轉折 90 度, 接下來的課題將是如何做出約 100 微米, 並可將光作三維轉折的 PBGC。

(二) PBGC 光纖(PBGC fiber): PBGC 光纖取代傳統光纖作為光通訊通路受到大家得重視, 傳統的光纖是由較高折射率(core)、低折射率(cladding)間介面的全反射而形成導波, 在這樣的波導中, 光的傳遞功率與資訊數量受到介質對能量的忍受力與色散效應所限制。而在 PBGC 光纖中具有一維週期性排列的介質結構會形成一種新的光子能隙, 相對於此能隙的光波波長無法在其中進行傳播, 如在此材料中有空氣具有最低的折射率, 但光在此空氣通道中傳播遇到光子能隙時無法穿越而被反射回來, 因此光子的傳播被受限於此空氣通道中, 因為是以空氣為傳播介質, 其光的傳遞功率大幅提高、沒有傳遞損失且無色散效應的問題, 是最為理想用以導光的波導。

(三) 共振腔: 在 PBGC 上故意製程一缺陷點使得光被區域化, 被限制於此缺陷點中, 缺陷點的結構以及對稱性質可以自己依所欲合成的頻率不同變更設計。

(四)濾波器：由於 PBGC 本身對特定頻率波長的電磁波有高反射率，所以可製成為濾波元件。

綜上所述，由於高分子光能隙晶體材料未來可應用之領域相當廣泛，因此，如何開發一種新的高分子光能隙晶體材料係為一值得探討之課題。

#### 【發明內容】

有鑑於習知技術製程混摻式(Blending)高分子光能隙材料會產生反射率下降的結果，造成其光電效應缺憾，本發明係提供一種新穎之有機金屬高分子光能隙材料，此一改良的材料有高效率反射，可彌補習知技術之缺憾。

本發明之主要目的係提供一種有機金屬高分子光能隙材料，主要係以團聯式共聚合物與至少兩種以上單聚物混摻，可自我組織為一週期性結構的光能隙晶體有機金屬複合材料，其中前述單聚物係至少包含一種有機金屬官能化的單聚物。

前述團聯式共聚合物之結構係以A-b-B表示(b係指團聯，block)，其中A、B係為高分子化合物，例如：聚苯乙烯(polystyrene，簡稱PS)或聚異戊二烯(polyisoprene，簡稱PI)或其他類似之高分子化合物。

前述有機金屬高分子光能隙材料形成之週期性結構排列結構係為(AB) $n$ 之排列方式，其中A、B與前述定義相同， $n$ 為自然數。

本發明之有機金屬官能化的單聚物A'之結構之第一種形態係以A-C-D-E表示，其中A同前述團鏈式共聚合物之A；C為C<sub>1</sub>~20之伸烷基(alkylene)X或為C<sub>1</sub>~20之伸烯基(alkenylene)Y或為C<sub>1</sub>~20之伸炔基(alkynylene)Z或為C<sub>6</sub>~20之伸芳基(arylene)W，其中該W環原子上



之氫係可視需要由選自X, Y, W及Z之群組中之取代基進行單取代、雙取代、三取代或四取代；D為O, N, Si, P, S或CH<sub>2</sub>；E為選自下列群組：鈦（Ti），鋯（Zr），合金（Hf），釩（V），鈮（Nb），鉭（Ta），鉻（Cr），鉬（Mo），鎢（W），錳（Mn），鎔（Tc），銼（Re），鐵（Fe），鈦（Ru），銱（Os），鈷（Co），銠（Rh），銱（Ir），鎳（Ni），鈀（Pd），鉑（Pt），銅（Cu），銀（Ag），金（Au），釷（Sc）及其化合物。

本發明之有機金屬官能化的單聚物A'之結構之第二種形態係以A-C-E表示，其中A、C、E係同前述內容。

本發明之有機金屬官能化的單聚物A'之結構之第三種形態係以A-D-E表示，其中A、D、E係同前述內容。

本發明之有機金屬官能化的單聚物A'之結構之第四種形態係以A-E表示，其中A、E係同前述內容。

前述四種結構形態，E較佳係選自下列群組：鈦（Ti），鉻（Cr），鉬（Mo），鎢（W），錳（Mn），鎔（Tc），銼（Re），鐵（Fe），鈦（Ru），銱（Os），鈷（Co），銠（Rh），銱（Ir），鎳（Ni），鈀（Pd），鉑（Pt）及其化合物；E最佳係選自下列群組：鈦（Ti），鉻（Cr），鉬（Mo），鎢（W），鐵（Fe），鈦（Ru），銱（Os），鎳（Ni），鈀（Pd），鉑（Pt）及其化合物。

本發明提供之有機金屬高分子光能隙材料，主要係以團聯式共聚合物（A-b-B）與單聚物A'及B混摻，可自我組織為一週期性結構的光能隙晶體有機金屬複合材料，其中前述單聚物A'係為一有機金屬化合物。其中A、B及A'之結構如前述內容。

本發明之有機金屬高分子光能隙材料係可形成一維、二維及三維結構系統，其中一維結構之A：B重量比例為0.5：0.5；二維結構之A：B重量比例為0.3：0.7；三維結構之A：B重量比例為0.35：0.65。

本發明之有機金屬高分子光能隙材料，每層之長度為15至5000 nm，而反射波長為50 nm至50000nm，反射率大於50%，最佳反射率為96.3%。

本發明之另一目的係提供一種有機金屬高分子光能隙材料之製造方法，至少包含下列步驟：合成有機金屬官能化之單聚物A'；將單聚物A'與團聯式共聚合物(A-b-B)及單聚物B溶於適當之溶劑中並混合；於室溫下靜置使溶劑揮發；及置入烘箱以確定完全移除殘留溶劑，即可製得高分子光能隙材料。其中A、B及A'之結構如前述內容。

前述溶劑可為異丙苯(cumene)、甲苯、苯或其他類似之有機溶劑。

本發明之有機金屬高分子光能隙材料之實施例一係為PS-b-PI/Tp(PPh<sub>3</sub>)[(PS)<sub>n</sub>PPh<sub>2</sub>P]Ru-C=C(Ph)CHCN /PI組成，其最佳之重量比例為98/1/1，反射率可達96%。

本發明之有機金屬高分子光能隙材料之實施例二係為PS-b-PI/(III)Ti-PSn/PI組成，其最佳之重量比例為76/12/12，反射率可達59.44%。

本發明之有機金屬高分子光能隙材料之實施例三係為PS-b-PI/(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr-PS /PI組成，其最佳之重量比例為76/12/12，反射率可達96.30%。

本發明之有機金屬高分子光能隙材料，係可應用於製成各種通信元件、光電元件及積體光電，例如：光纖、共振腔、濾波器等。

## 【實施方式】

以下實施例係用於進一步了解本發明之優點，並非用於限制本發明之申請專利範圍。

### 實施例一

#### 製備有機金屬官能化之單聚物：

##### 1. 合成 $(PS)_nPPH_2P$ ( $M_w < 15000$ , $P.D.I < 1.3$ )：

將苯乙烯單體放入THF溶液系統並溶解，此時注入 $^sBuLi$ ，攪拌反應時間約莫十五分鐘，加入過量 $PPH_2PCl$ ，攪拌約五分鐘，將高分子溶液緩緩注入甲醇中得高分子 $(PS)_nPPH_2P$ 沉澱物，將之過濾並用真空系統抽乾。

##### 2. 合成 $Tp(PPh_3)[(PS)_nPPH_2P]Ru-C\equiv C(Ph)CHCN$ ：

將 $Tp(PPh_3)_2Ru-C\equiv C(Ph)CHCN$ 與 $(PS)_nPPH_2P$  ( $M_w < 15000$ ,  $P.D.I < 1.3$ )置入二氯甲烷系統中，系統攪拌反應時間約莫十五至六十分鐘，將系統抽乾並以正戊烷萃取過濾並抽乾。

#### 光能隙材料樣品製備過程-Bulk state部分：

1. 依照各組成比例 (重量比例 :  $PS-b-PI$  /  $Tp(PPh_3)[(PS)_nPPH_2P]Ru-C\equiv C(Ph)CHCN$  /  $PI$  為 100/0/0，98/1/1，90/5/5，80/10/10，70/15/15，60/20/20 及 50/25/25 與 40/30/30 等組成) 分別在室溫下溶於溶劑(異丙苯或甲苯)中。
2. 將溶液倒入培養皿中，並以蓋子蓋起來，使其完全置於含有異丙苯或甲苯的環境中，以低溫緩慢使溶劑揮發，溫度在室溫下，以此條件在室溫靜置 1 個星期，而之後再放入  $35^\circ C$  烘箱中超過 24 小時以確定殘

留溶劑完全的移除，而此時所獲得的樣品表面呈現出從紫色到藍色及綠色或紅色等色澤的變化，即獲得所需的樣品。

高分子量的PS-b-PI團聯式共聚物與不同重量比例之均一高分子( $\text{Tp}(\text{PPh}_3)[(\text{PS})_n\text{PPh}_2\text{P}]\text{Ru}-\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{CHCN}$  及 PI)依比例關係所製備出的一維光能隙材料薄膜，其外觀呈現出七彩斑斕的外觀特徵，由所呈現的顏色變化，從純的PS-b-PI段狀共聚物呈現的深紫色，隨著摻合比例的增加，其呈現色澤也漸漸轉變為藍→綠→橙→紅色等數種顏色的變化，而用光學顯微鏡(Optical Microscopy)觀察薄膜表面，則更清楚呈現出七彩的色澤現象，但是值得注意的是，在個別的PS-b-PI段狀共聚物及其相對應的均一高分子外觀上，均呈現出白色的外觀色澤，但是所形成的薄膜卻呈現出如此迥異的七彩顏色，這種現象與Thomas研究群所發表的論文中所觀察到的現象類似，這說明了本發明所製成的一維PBG光學薄膜將會選擇性的反射所入射的可見光波長，依據色彩學觀念，所觀察到的顏色現象即為此薄膜所反射出來特定波長，這說明了隨著隨著摻合比例增加，所呈現出的反射波長也從紫外光區段慢慢轉移至紅外光區段，如第一圖所示。由光能隙晶體相關理論模擬推導可知，當一個結構完美的一維光晶體(如典型的多層膜結構)，其將呈現出具特定性質的能帶(energy band)，此類重量比例:PS-b-PI/ $\text{Tp}(\text{PPh}_3)[(\text{PS})_n\text{PPh}_2\text{P}]\text{Ru}-\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{CHCN}$ /PI為100/0/0，98/1/1，70/15/15，60/20/20及50/25/25與45/27.5/27.5等組成所成一維光能隙晶體薄膜所造成的反射率大於75%，其中以98/1/1系統中反射率可達96%為最佳。



## 比較例

比較習知技術中（Thomas研究群所發表的論文）單純以高分子量的PS-b-PI團聯式共聚物與不同重量比例之均一高分子(PS及PI)以一定組成比例關係所製備出的一維光能隙材料薄膜，所觀察到的顏色現象即為此薄膜所反射出來特定波長，其關係如第一圖所示。

此外，為探討反射率與高分子光能隙晶體混摻比例之關係，係製備一系列之高分子光能隙晶體（PS-b-PI/PS/PI），並偵測其最大波長下之反射率，結果如表一所示：

表一：

樣品	組成（重量比） （PS-b-PI/PS/PI）	最大入射波長 （ $\lambda_{\max}$ , nm）	反射率%
PBG	100/0/0	491	71
PBG-1	70/15/15	553	67
PBG-2	60/20/20	573	63
PBG-3	50/25/25	593	60
PBG-4	45/27.5/27.5	604	55

由結果可知，隨著PS-b-PI/PS/PI比例不同，最大入射波長增加，反射率反而下降。

將本發明實施例一製成之含有機金屬之高分子光能隙材料（PS-b-PI/Tp(PPh<sub>3</sub>)[(PS)<sub>n</sub>PPh<sub>2</sub>P]Ru-C=C(Ph)CHCN /PI，重量比例：98/1/1）與比較例之光能隙晶體（PS-b-PI/PS/PI，重量比例：100/0/0）相比較，結果如第二圖所示，本發明之 PS-b-PI/

$\text{Tp}(\text{PPh}_3)[(\text{PS})_n\text{PPh}_2\text{P}]\text{Ru}-\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{CHCN} / \text{PI}$  (曲線a) 之反射率可達94%，而習知技術製得之 $\text{PS}-b\text{-PI} / \text{PS} / \text{PI}$  (曲線b) 反射率只達71%。

## 實施例二

### 製備有機金屬官能化之單聚物：

#### 1. 合成(III)Ti-PSn( $M_w=9159$ , P.D.I=1.18):

將苯乙烯單體放入環己烷溶液系統並溶解，此時注入  $^s\text{BuLi}$ ，攪拌反應時間約莫三十分鐘，將  $\text{ClTi}(\text{OiPr})_3$  置入系統中，系統攪拌過夜，將高分子溶液緩緩注入甲醇中得高分子(III)Ti-PSn 沉澱物，將之過濾並用真空系統抽乾。

### 光能隙材料樣品製備過程-Bulk state部分：

1. 依照各組成比例(重量比例:  $\text{PS}-b\text{-PI} / (\text{III})\text{Ti-PSn} / \text{PI}$  為 100/0/0，97/1.5/1.5，80/10/10，76/12/12，70/15/15，60/20/20 及 50/25/25 與 40/30/30 等組成)分別在室溫下溶於溶劑(異丙苯或甲苯)中。
2. 將溶液倒入培養皿中，並以蓋子蓋起來，使其完全置於含有異丙苯或甲苯的環境中，以低溫緩慢使溶劑揮發，溫度在室溫下，以此條件在室溫靜置 1 個星期，而之後再放入  $35^\circ\text{C}$  烘箱中超過 24 小時以確定殘留溶劑完全的移除，而此時所獲得的樣品表面呈現出從紫色到藍色及綠色或紅色等色澤的變化，即獲得所需的樣品。

高分子量的  $\text{PS}-b\text{-PI}$  段狀共聚物與不同重量比例之均一高分子 (III)Ti-PSn and PI) 一特定組成比例關係所製備出的一維光能隙材料薄膜，其外觀呈現出七彩斑斕的外觀特徵，由所呈現的顏色變化，從純的

PS-b-PI 段狀共聚物呈現的深紫色，隨著摻合比例的增加，其呈現色澤也漸漸轉變為藍→綠→橙→紅色等數種顏色的變化，而用光學顯微鏡觀察薄膜表面，則更清楚呈現出七彩的色澤現象。由能隙晶體相關理論模擬推導可知，當一個結構完美的一維光晶體(如典型的多層膜結構)，其將呈現出具特定性質的能帶，此類重量比例:PS-b-PI/(III)Ti-PSn /PI 為 100/0/0，76/12/12，70/15/15，60/20/20及50/25/25與45/27.5/27.5等組成所成一維光能隙晶體薄膜，其最佳之重量比例為76/12/12，其反射率可達96.30%，如第三圖所示。

### 實施例三

#### 製備有機金屬官能化之單聚物：

##### 1.合成(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr-PS (M<sub>w</sub>=9592, P.D.I=1.86):

將苯乙烯單體放入環己烷溶液系統並溶解，此時注入 <sup>s</sup>BuLi，攪拌反應時間約莫三十分鐘，將(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> 置入系統中，系統攪拌過夜，將高分子溶液緩緩注入甲醇中得高分子(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr-PS 沉澱物，將之過濾並用真空系統抽乾。

#### 光能隙材料樣品製備過程-Bulk state部分：

1. 依照各組成比例(重量比例:PS-b-PI/(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr-PS /PI 為 100/0/0，97/1.5/1.5，80/10/10，76/12/12，70/15/15，60/20/20 及 50/25/25 與 40/30/30 等組成)分別在室溫下溶於溶劑(異丙苯或甲苯)中。
2. 將溶液倒入培養皿中，並以蓋子蓋起來，使其完全置於含有異丙苯或甲苯的環境中，以低溫緩慢使溶劑揮發，溫度在室溫下，以此條件在

室溫靜置 1 個星期，而之後再放入 35°C 烘箱中超過 24 小時以確定殘留溶劑完全的移除，而此時所獲得的樣品表面呈現出從紫色到藍色及綠色或紅色等色澤的變化，即獲得所需的樣品。

高分子量的 PS-b-PI 團聯式共聚物與不同重量比例之均一高分子 (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr-PS 及 PI) 依組成比例關係所製備出的一維光能隙材料薄膜，其外觀呈現出七彩斑斕的外觀特徵，由所呈現的顏色變化，從純的 PS-b-PI 團聯式共聚物呈現的深紫色，隨著摻合比例的增加，其呈現色澤也漸漸轉變為藍→綠→橙→紅色等數種顏色的變化，而用光學顯微鏡觀察薄膜表面，則更清楚呈現出七彩的色澤現象。由光能隙晶體相關理論模擬推導可知，當一個結構完美的一維光晶體(如典型的多層膜結構)，其將呈現出具特定性質的能帶，此類重量比例:PS-b-PI/(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr-PS /PI 為 100/0/0，76/12/12，70/15/15，60/20/20 及 50/25/25 與 45/27.5/27.5 等組成所成一維光能隙晶體薄膜，其最佳之重量比例為 76/12/12，其反射率可達 59.44%，如第四圖所示。

#### 實施例四

##### 製備有機金屬官能化之單聚物：

##### 1. 合成 (PS)<sub>n</sub>Li (Mw<15000, P.D.I<1.3)：

將苯乙烯單體放入 THF 溶液系統並溶解，此時注入 <sup>s</sup>BuLi，攪拌反應時間約莫十五分鐘。

##### 2. 合成 (CO)<sub>5</sub>W[(PS)<sub>n</sub>PPh<sub>2</sub>P]：

將 (CO)<sub>5</sub>WPh<sub>2</sub>Cl 與 (PS)<sub>n</sub>Li (Mw<15000, P.D.I<1.3) THF 溶液置入二

氣甲烷系統中，系統攪拌反應時間約莫十五至六十分鐘，將系統抽乾並以正戊烷萃取過濾並抽乾。

光能隙材料樣品製備過程-Bulk state部分：

3. 依照各組成比例(重量比例:PS-b-PI / $(\text{CO})_5\text{W}[(\text{PS})_n\text{PPh}_2\text{P}]$ /PI 為 50/25/25，33/34/33，25/37.5/37.5 等組成)分別在室溫下溶於溶劑(異丙苯或甲苯)中。

4. 將溶液倒入培養皿中，並以蓋子蓋起來，使其完全置於含有異丙苯或甲苯的環境中，以低溫緩慢使溶劑揮發，溫度在室溫下，以此條件在室溫靜置 1 個星期，而之後再放入 35°C 烘箱中超過 24 小時以確定殘留溶劑完全的移除，而此時所獲得的樣品表面呈現出從紫色到藍色及綠色或紅色等色澤的變化，即獲得所需的樣品。

高分子量的 PS-b-PI 團聯式共聚物與不同重量比例之均一高分子  $(\text{CO})_5\text{W}[(\text{PS})_n\text{PPh}_2\text{P}]$  及 PI 依比例關係所製備出的一維光能隙材料薄膜，其外觀呈現出七彩斑斕的外觀特徵，由所呈現的顏色變化，從純的 PS-b-PI 段狀共聚物呈現的深紫色，隨著摻合比例的增加，其呈現色澤也漸漸轉變為藍→綠→橙→紅色等數種顏色的變化，而用光學顯微鏡 (Optical Microscopy) 觀察薄膜表面，則更清楚呈現出七彩的色澤現象。由光能隙晶體相關理論模擬推導可知，當一個結構完美的一維光晶體(如典型的多層膜結構)，其將呈現出具特定性質的能帶 (energy band)，此類重量比例:PS-b-PI/ $(\text{CO})_5\text{W}[(\text{PS})_n\text{PPh}_2\text{P}]$  /PI 50/25/25，34/33/33，25/37.5/37.5 等組成所成一維光能隙晶體薄膜，所造成的反射率大於 60%。



如第五圖所示，係顯示本實施例之金屬高分子光能隙材料之TEM圖，其中黑點部份為有機金屬化合物 $(\text{CO})_5\text{W}[(\text{PS})_n\text{PPh}_2\text{P}]$ ，灰色為PS相，黑色為PI相，此TEM圖證明有機金屬化合物 $(\text{CO})_5\text{W}[(\text{PS})_n\text{PPh}_2\text{P}]$ 會自身組織於PS相中。

本發明所製成之高分子光能隙材料，相較於習知製程技術，具有更佳之反射率，可廣泛應用於作為彎曲與引導光之光子晶體材料，經濟效益大，預期在光通訊產業將具有很大大之應用潛力。

### 【圖式簡單說明】

第一圖係為習知技術中單純以高分子量的PS-b-PI團聯式共聚物與不同重量比例之均一高分子(PS及PI)以一定組成比例關係所製備出的一維光能隙材料薄膜之反射波長與PS及PI比例關係圖。

第二圖係為實施例一之有機金屬高分子光能隙材料 (PS-b-PI/Tp(PPh<sub>3</sub>))[(PS)<sub>n</sub>PPh<sub>2</sub>P]Ru-C≡C(Ph)CHCN /PI，重量比例：98/1/1) 與比較例之光能隙晶體 (PS-b-PI/PS/PI，重量比例：100/0/0) 在不同入射波長下之反射率比較圖。

第三圖係為實施例二之有機金屬高分子光能隙材料 (PS-b-PI/(III)Ti-PSn /PI，重量比例：76/12/12) 在不同入射波長下之反射率圖。

第四圖係為實施例三之有機金屬高分子光能隙材料 (PS-b-PI/(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr-PS /PI，重量比例：76/12/12) 在不同入射波長下之反射率圖。

第五圖係為實施例四之有機金屬高分子光能隙材料 (PS-b-PI/(CO)<sub>5</sub>W[(PS)<sub>n</sub>PPh<sub>2</sub>P] /PI) 之 TEM 圖。

## 拾、申請專利範圍：

1. 一種有機金屬高分子光能隙材料，主要係以團聯式共聚合物與至少兩種以上單聚物混摻，可自我組織為一週期性結構的高分子有機金屬型光能隙晶體複合材料，其中前述單聚物係至少包含一種有機金屬官能化的單聚物。
2. 如申請專利範圍第1項所述之有機金屬高分子光能隙材料，其中前述團聯式共聚合物之結構係以A-b-B表示，其中A、B係為高分子化合物。
3. 如申請專利範圍第2項所述之有機金屬高分子光能隙材料，其中前述高分子化合物係為聚苯乙烯（PS）、聚異戊二烯（PI）或其他類似之高分子化合物。
4. 如申請專利範圍第1項所述之有機金屬高分子光能隙材料，其中前述週期性結構排列結構係為(AB) $n$ 之排列方式，其中A、B與前述定義相同， $n$ 為自然數。
5. 如申請專利範圍第1項所述之有機金屬高分子光能隙材料，其中前述有機金屬官能化的單聚物A'之結構係以A-C-D-E表示，其中

A係與前述定義相同；

C為C1~20之伸烷基（alkylene）X或為C1~20之伸烯基（alkenylene）Y或為C1~20之伸炔基（alkynylene）Z或為C6~20之伸芳基（arylene）W，其中該W環原子上之氫係可視需要由選自X，Y，W及Z之群組中之取代基進行單取代、雙取代、三取代或四取代；

D為O, N, Si, P, S或CH<sub>2</sub>；

E為選自下列群組：鈦（Ti），鋯（Zr），合金（Hf），釩（V），鈮（Nb），鉭（Ta），鉻（Cr），鉬（Mo），鎢（W），錳（Mn），鎔（Tc），銨（Re），鐵（Fe），鈷（Ru），鉱（Os），鈷（Co），銠（Rh），銱（Ir），鎳（Ni），鈀（Pd），鉑（Pt），銅（Cu），銀（Ag），金（Au），



釷 (Sc) 及其化合物。

6. 如申請專利範圍第5項所述之有機金屬高分子光能隙材料，其中前述E為選自下列群組：鈦 (Ti)，鉻 (Cr)，鉬 (Mo)，鎢 (W)，錳 (Mn)，鎔 (Tc)，銩 (Re)，鐵 (Fe)，鈦 (Ru)，銱 (Os)，鈷 (Co)，銻 (Rh)，銱 (Ir)，鎳 (Ni)，鈀 (Pd)，鉑 (Pt) 及其化合物。
7. 如申請專利範圍第6項所述之有機金屬高分子光能隙材料，其中前述E為選自下列群組：鈦 (Ti)，鉻 (Cr)，鉬 (Mo)，鎢 (W)，鐵 (Fe)，鈦 (Ru)，銱 (Os)，鎳 (Ni)，鈀 (Pd)，鉑 (Pt) 及其化合物。
8. 如申請專利範圍第1項所述之材料，其中前述有機金屬官能化的單聚物之結構係以A-C-E表示，其中A、C、E係與前述定義相同。
9. 如申請專利範圍第1項所述之有機金屬高分子光能隙材料，其中前述有機金屬官能化的單聚物之結構係以A-D-E表示，其中A、D、E係與前述定義相同。
10. 如申請專利範圍第1項所述之有機金屬高分子光能隙材料，其中前述有機金屬官能化的單聚物之結構係以A-E表示，其中A、E係與前述定義相同。
11. 一種有機金屬高分子光能隙材料，主要係以團聯式共聚物 (A-b-B) 與單聚物A'及B混摻，可自我組織為一週期性排列結構的光能隙晶體有機金屬複合材料，其中前述單聚物A'係為一有機金屬化合物，其中A、B及A'之結構係與前述定義相同。
12. 如申請專利範圍第11項所述之有機金屬高分子光能隙材料，係可形成一維結構系統，其中前述週期性結構中A：B之重量比例為0.5：0.5。
13. 如申請專利範圍第11項所述之有機金屬高分子光能隙材料，係可形成二維結構系統，其中前述週期性結構中A：B之重量比例為0.3：0.7。
14. 如申請專利範圍第11項所述之有機金屬高分子光能隙材料，係可形成三維結構系統，其中前述週期性結構中A：B之重量比例為0.35：0.65。

15.如申請專利範圍第1項或第11項所述之有機金屬高分子光能隙材料，其每層之長度為15至5000 nm，而反射波長為50 nm至50000nm，反射率大於50%。

16.如申請專利範圍第11項所述有機金屬高分子光能隙材料，其中前述週期性排列結構係為(AB) $n$ 之排列方式，其中A、B與前述定義相同， $n$ 為自然數。

17.一種有機金屬高分子光能隙材料之製造方法，至少包含下列步驟：

合成有機金屬官能化之單聚物A'；

將單聚物A'與團聯式共聚合物(A-b-B)及單聚物B溶於適當之溶劑中並混合；

於室溫下靜置使溶劑揮發；及

置入烘箱以確定完全移除殘留溶劑。

18.如申請專利範圍第17項所述之有機金屬高分子光能隙材料之製造方法，其中前述A、B及A'之結構係與前述定義相同。

19.如申請專利範圍第17項所述之有機金屬高分子光能隙材料之製造方法，其中前述溶劑係為異丙苯、甲苯、苯或其他類似的有機溶劑。

20.如申請專利範圍第1項或第11項所述之有機金屬高分子光能隙材料，其係由PS-b-PI/Tp(PPh<sub>3</sub>)[(PS) $n$ PPh<sub>2</sub>P]Ru-C=C(Ph)CHCN /PI組成。

21.如申請專利範圍第20項所述之有機金屬高分子光能隙材料，其中前述PS-b-PI/Tp(PPh<sub>3</sub>)[(PS) $n$ PPh<sub>2</sub>P]Ru-C=C(Ph)CHCN /PI之重量比例為98/1/1。

22.如申請專利範圍第1項或第11項所述之有機金屬高分子光能隙材料，其係由PS-b-PI/(III)Ti-PSn /PI組成。

23.如申請專利範圍第22項所述之有機金屬高分子光能隙材料，其中前述PS-b-PI/(III)Ti-PSn /PI 之重量比例為76/12/12。

24.如申請專利範圍第1項或第11項所述之有機金屬高分子光能隙材料，其係

由PS-b-PI/(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr-PS /PI組成。

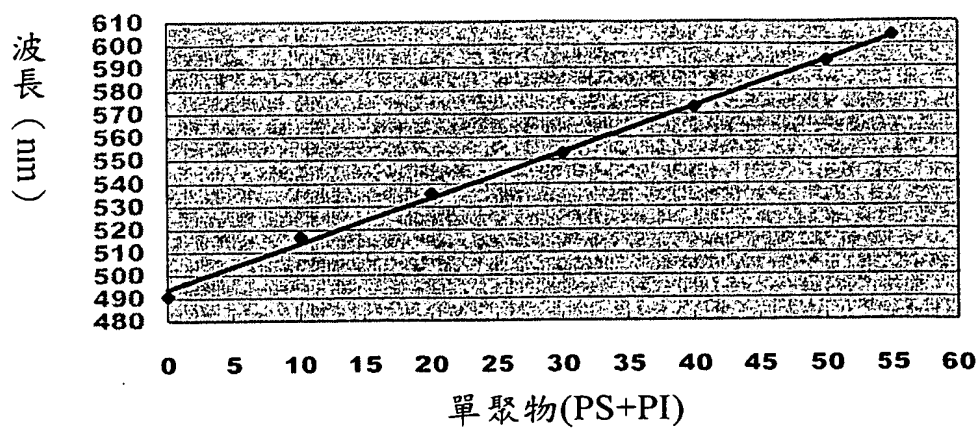
25.如申請專利範圍第24項所述之有機金屬高分子光能隙材料，其中前述

PS-b-PI/(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr-PS /PI之重量比例為76/12/12。

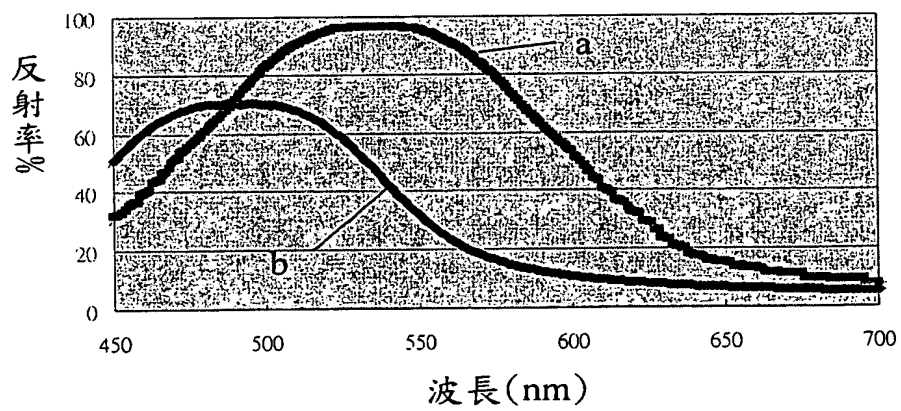
26. 如申請專利範圍第1項或第11項所述之有機金屬高分子光能隙材料，係

由PS-b-PI/(CO)<sub>5</sub>W[(PS)<sub>n</sub>PPh<sub>2</sub>P] /PI組成。

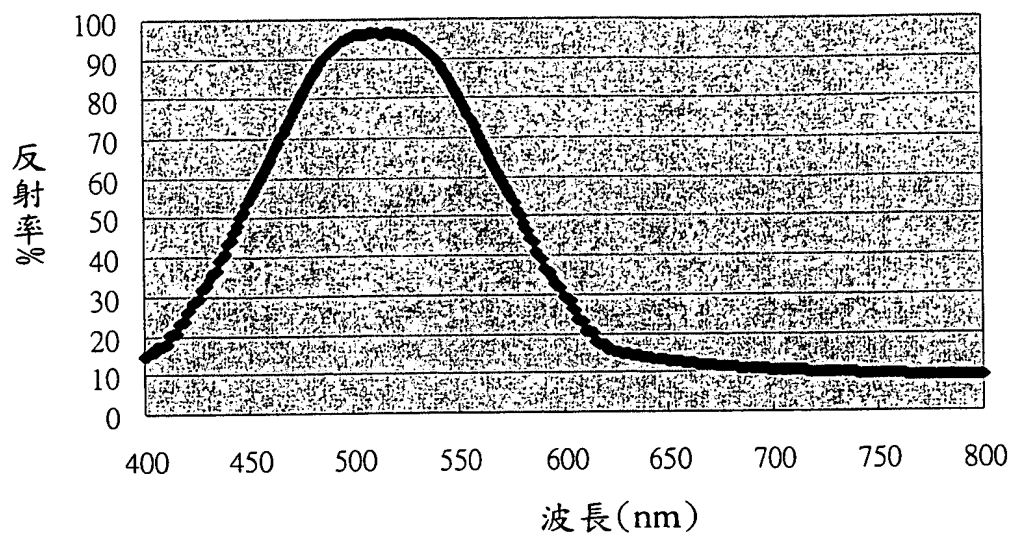
混摻效應



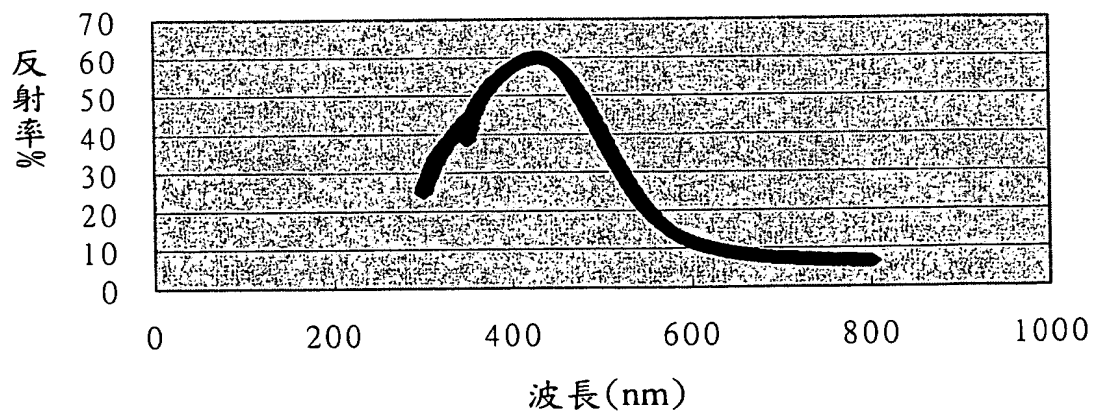
第一圖



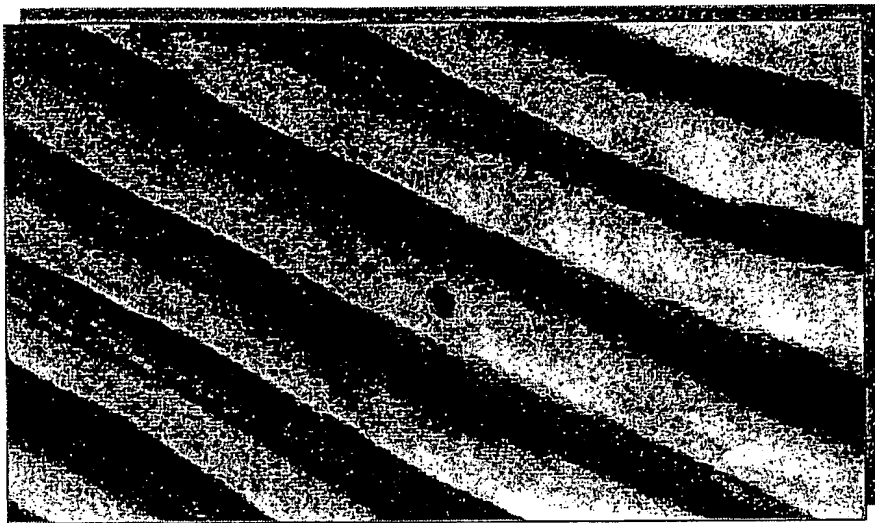
第二圖



第三圖



第四圖



第五圖